

## GLASS PROVIDED WITH MULTILAYER FILM

Patent Number: JP11180736

Publication date: 1999-07-06

Inventor(s): INOUE MOTOHARU;; WASEDA RYUTA

Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD

Requested Patent:  JP11180736

Application Number: JP19970349090 19971218

Priority Number(s):

IPC Classification: C03C17/34; B01J21/06; B01J35/02; G02B1/11; G02B1/10

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress glaringness, to improve through vision moreover, to sufficiently exert photocatalytic function by decreasing a reflectivity of a film face side of a glass substrate.

**SOLUTION:** In the glass provided with the film in which a titanium oxide film having the photocatalytic function is formed on the glass substrate by CVD method, a lower layer film containing a high refractive index film having the refractive index of 2.6-2.9 is interposed between the substrate and the titanium oxide film to decrease the refractive index on a surface of the glass provided with the film by an interference function among the titanium oxide film, the lower layer film and the glass substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-180736

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 03 C 17/34  
B 01 J 21/06  
35/02  
G 02 B 1/11  
1/10

識別記号

F I  
C 03 C 17/34  
B 01 J 21/06  
35/02  
G 02 B 1/10

Z  
M  
J  
A  
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平9-349090

(22)出願日 平成9年(1997)12月18日

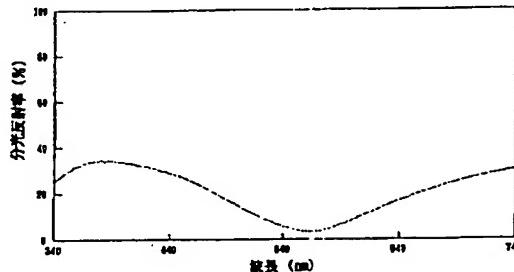
(71)出願人 000002200  
セントラル硝子株式会社  
山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
(72)発明者 井上 元春  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社生産技術研究所  
(72)発明者 早稲田 隆太  
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子  
株式会社生産技術研究所  
(74)代理人 弁理士 西 義之

(54)【発明の名称】 多層膜付きガラス

(57)【要約】

【課題】 ガラス基板の膜面側の反射率を低減してグレーアー感を抑え、透視性を向上し、更に光触媒機能も充分に發揮できること。

【解決手段】 ガラス基板上にCVD法により光触媒作用を有する酸化チタン膜を形成した膜付きガラスであって、基板と酸化チタン膜の間に屈折率が2.6～2.9の高屈折率膜を含む下層膜を介在させ、酸化チタン膜、下層膜、およびガラス基板との間の光干渉作用により膜付けガラス表面の反射率を低減した多層膜付きガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上に、CVD法により光触媒作用を有する酸化チタン膜を形成した膜付きガラスであって、基板と酸化チタン膜の間に屈折率が2.6～2.9の高屈折率膜を含む1層以上の下層膜を介在させ、酸化チタン膜、下層膜、およびガラス基板との間の光干渉作用により膜付きガラス表面の可視光線反射率を低減したことを特徴とする多層膜付きガラス。

【請求項2】 高屈折率膜が酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅のうち少なくとも1種を主成分とする請求項1記載の多層膜付きガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、建築用、車両などの輸送機用等各種窓材として、光反射によるグレーア感（ギラツキ感）を抑え、防汚性、親水・防曇性等に優れる多層膜付きガラスに関する。

## 【0002】

【従来技術および解決すべき課題】 紫外線等の照射により化学活性を生じ、防汚性、親水・防曇性等を発現する酸化チタン（特にアナターゼ）をはじめとする光触媒物質は、その特性を利用してガラスやセラミックタイル、ボード等の被覆材として汎く利用されつつある。

【0003】 ところで、窓材として多用されるソーダ石灰系ガラス等に酸化チタン膜を膜付けしたものは、酸化チタン自体高い光屈折率によって高い可視光線反射率を有するため、反射光によるグレーア感が高く、透視性を阻害するという不都合がある。

【0004】 特公平8-20569号公報には、水銀灯や紫外線照射ランプ等における反射板、透過板等の基板表面上に、屈折率の大きい $\lambda/4$ 膜 ( $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZnS$ 等屈折率が2.0～2.6程度のもの)と、屈折率の小さい $\lambda/4$ 膜 ( $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ 等屈折率が1.3～1.6程度のもの)とを交互に積層形成し、その最上層に $TiO_2$ 等からなる透明な光触媒層を形成したこと、それにより表面への汚れの付着が殆どなく、初期の反射率あるいは透過率を長期にわたり維持することが開示されているとおり、光触媒膜の下に多層積層膜を形成することは公知である。なお、該公知例には、膜付け手段としてCVD法を採用することについては、開示、示唆されていない。

【0005】 別に、光触媒膜とガラス基体の間に、下層膜として $SiO_2$ 主体の膜を介在させること、それによりガラス基体からの光触媒膜への光触媒活性を損なうような成分の浸出を抑制することも公知である（例えば特開平9-100140号公報）。但し単に $SiO_2$ 主体の膜を設けたところで、ガラス基板の可視光線反射率を低減することはできない。

【0006】 また、PVD法、ゾルゲル法、あるいはCVD法によってもガラス等の物品上に防曇性の酸化チ

ン膜（光触媒膜）を形成できることは知られている（例えば特開平8-313705号公報）。しかし、CVD法により酸化チタン膜を形成する際に下層膜を介在させ、ガラス基板の可視光線反射率を低減せたり、酸化チタン膜（光触媒膜）の光触媒活性を賦活させたりすることについては開示、示唆されていない。

【0007】 本発明は、ガラス基板に、光触媒活性の高いCVD法による酸化チタン膜を形成し、更に1層以上の高屈折率膜を含む下層膜を介在させることにより、建築用、車両などの輸送機用等各種窓材として、光反射によるグレーア感を抑え、防汚性、親水・防曇性等に優れる多層膜付きガラスを提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ガラス基板上に、光触媒作用を有する酸化チタン膜をCVD法により形成した膜付きガラスであって、基板と酸化チタン膜の間に屈折率が2.6～2.9の高屈折率膜を含む1層以上の下層膜を介在させ、酸化チタン膜、下層膜、およびガラス基板との間の光干渉作用により膜付きガラス表面の可視光線反射率を低減した多層膜付きガラスである。

【0009】 なお、高屈折率膜が酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅のうち少なくとも1種を主成分とするのが好ましい。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明において、酸化チタン膜をCVD法により膜付けすることを前提とする。前記CVD法によるところの酸化チタン膜（アナターゼ）は、スプレー法やゾルゲル法等、他の手段で膜付けした酸化チタン膜に比べアナターゼの結晶度が高く、光触媒活性にきわめて富むものである。本出願人は、先の特許出願「特願平9-233689号」において、1以上の被膜を形成したガラス板であって、その最上層に、CVD法により膜付けされた酸化チタン被膜を有し、該酸化チタン被膜は、X線（ $Cu k\alpha$ 線）回折において、結晶面間隔d値が3.5Å、1.9Åの少なくとも2カ所に夫々回折ピークを有し、d値1.9Åのピーク高さで示す回折強度が3.5Åの回折強度の1/10以上である光触媒作用を有する被膜形成ガラス、およびその常圧熱CVD法による製法を、またその酸化チタン被膜は、極めて光触媒活性の高いものであることを提起した。本発明における酸化チタン膜は、前記先の出願の構成からなる酸化チタン膜であることが望ましい。

【0011】 本発明におけるガラス基板としては、汎用されるソーダ石灰系ガラスをはじめとするアルカリ苦土石灰珪酸系ガラス、アルミニウム珪酸石灰系ガラス、アルカリほうぼう珪酸系ガラス等のガラス組成物が適用できる。これらガラスの屈折率は1.45～1.55の範囲に入る。

【0012】 酸化チタン膜は、前記した如くCVD法により膜付けした光触媒活性の高い膜であり、その屈折率は略2.3～2.5である。該酸化チタン膜はガラス基板の

片面に膜付けした場合や両面に膜付けした場合でもよい。

【0013】例えばソーダ石灰系ガラス(屈折率1.5~1.55程度)の片面に直接酸化チタン膜を膜付けした場合、膜面側の可視光線反射率は38%に及び、グレア感が強く、透視性が著しく阻害される。また、ガラス中のナトリウム分が酸化チタン膜中に拡散し、チタン酸ナトリウムを形成して光触媒機能を失活させる。本発明においては、それら弊害を排除するために、下層膜を介在させるものである。

【0014】なお、酸化チタン膜の膜厚はその光触媒活性を充分発揮できる膜厚、すなわち40nm以上であればよい。膜表裏面での反射光の干渉を考慮し、70nm以下とすべきである。

【0015】本発明において、前記可視光線反射率を低減するうえで、下記の公知の式に基づき、下記n<sub>2</sub>に近い屈折率を有する高屈折率膜を下層膜として採用するものである。

$$[0016] n_2^2 n_0 = n_1^2 n_s$$

ただし、n<sub>0</sub>:大気中の屈折率

n<sub>1</sub>:酸化チタン膜の屈折率

n<sub>2</sub>:高屈折率膜の屈折率

n<sub>S</sub>:基板ガラスの屈折率

なお、各層の膜厚の関係は以下に示される。

$$\lambda/4 = n_1 D_1 = n_2 D_2$$

(但し、λ:入射波長 D<sub>1</sub>:TiO<sub>2</sub>膜厚 D<sub>2</sub>:高屈折率膜膜厚)

【0017】上式に従い、高屈折率膜の屈折率を2.6~2.9とし、好適には、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅のうち少なくとも1種を主成分とするものを選択するもので、例えば、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(屈折率n≈2.9)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(n≈2.9)、CoO(n≈2.7)、2Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n≈2.6)、5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(n≈2.8)、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CuO(n≈2.6)等が例示できる。

【0018】なお、特に光吸收性の下層膜を設けることにより、該下層膜が紫外光を吸収して一時的に電子-正孔対を形成し、その一部が酸化チタン側に移動して、酸化チタンのもつ光触媒作用に寄与している電子-正孔対の数を増大させ、光触媒作用を賦活することが推考される。また、光吸收性の下層膜として、概してFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等スピネル系結晶を呈するものが、酸化チタンの光触媒作用を賦活するうえで効果が顕著であることが伺える。

【0019】下層膜は上記高屈折率膜のみであってもよいし、更にSnO<sub>2</sub>やNiO系膜等上記高屈折率膜より低屈折率の膜との積層構造であってもよい。

#### 【0020】

【実施例】以下実施例により本発明を詳述する。

«実施例1»下層膜として、鉄のアセチルアセトナートをジクロロメタンに溶解した溶液を、厚み5mmのソーダ石灰系ガラス(屈折率1.53)基板上に導き、スプレー

熱分解法により該基板上に酸化鉄膜を成膜した。得られた膜は、分光反射率から光学理論に基づいて屈折率と膜厚を算定したところ、屈折率2.9、膜厚は65nmであった。

【0021】また、X線回折パターンより、コランダム型結晶のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とスピネル型結晶のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の混相と同定された。

【0022】上記酸化鉄下層膜付ガラス基板上に、更にテライソプロポキシチタネートよりなる蒸気を、キャリアーガスとしての加熱窒素ガス、酸素供給源としての加熱空気とともに導き、常圧-熱CVD法により、前記下層膜上に酸化チタン被膜を成膜した。

【0023】該酸化チタン被膜は、前記同様に分光反射率測定、算定したところ、屈折率2.4、膜厚55nmであり、X線回折により、アナターゼ型酸化チタンと同定された。

【0024】上記膜付け調整したガラス基板の膜面側の可視光反射率を、分光透過率・反射率計で測定した。図1は本実施例1の分光反射率をあらわすグラフであり、図中縦軸は反射率(Reflectance:%)、横軸は波長(Wavelength: nm)を示すもので、可視光反射率は8.4%であった。

【0025】上記ガラス基板の酸化チタン被膜上にオレイン酸を塗布後、紫外光(波長305nm、照度0.5mW/cm<sup>2</sup>)を照射し、更に所定時間毎に水を滴下して水滴の付着状況を撮影記録し、接触角を計測して接触角の変化を調べた。結果は表1に示すとおりであり、後掲比較例1に比べ、光触媒機能に優れていることが分かる。

【0026】これは下層膜が紫外光を吸収し、一時的に電子-正孔対が形成されたとき、その一部が酸化チタン側に移動し、酸化チタンのもつ光触媒作用に寄与している電子-正孔対の数を増大させたため、結果的に光触媒作用が賦活されたものと推測される。

【0027】«実施例2»下層膜として、コバルトアセチルアセトナートをジクロロメタンに溶解した溶液を実施1同様のガラス基板上に導き、スプレー-熱分解法により該基板上に酸化コバルト膜を成膜した。該下層膜は実施1同様の測定、算定によれば、屈折率2.7、膜厚50nmであり、X線回折パターンよりCoO(酸化コバルト)と同定された。

【0028】その上に、実施例1と全く同様に常圧-熱CVD法により酸化チタン被膜を成膜し、実施例1同様の屈折率、膜厚のアナターゼ型酸化チタン膜を得た。

【0029】得られた積層膜形成ガラス基板の膜付け面側の可視光線反射率は約10%であった。

【0030】実施例1と同様に、ガラス基板の酸化チタン被膜上にオレイン酸を塗布し、紫外光を照射して、水滴の接触角を計り、その変化を調べたところ、表1に示すとおり光触媒機能に優れていることが分かった。

【0031】«実施例3»下層膜として、銅アセチルア

セトナートを原料とし、加熱空気をキャリアーガスとして実施例1同様のガラス基板上に導き、常圧一熱CVD法により該基板上に酸化銅膜を成膜した。該下層膜は実施1同様の測定、算定によれば、屈折率2.8、膜厚40nmであり、X線回折パターンより CuO(酸化銅)と同定された。

【0032】その上に、実施例1と全く同様に常圧一熱CVD法により酸化チタン被膜を成膜し、実施例1同様の屈折率、膜厚のアナターゼ型酸化チタン膜を得た。

【0033】得られた積層膜形成ガラス基板の膜付け面側の可視光線反射率は約6%であった。

【0034】実施例1と同様に、ガラス基板の酸化チタン被膜上にオレイン酸を塗布し、紫外光を照射して、水滴の接触角を計り、その変化を調べたところ表1に示す\*

[表1]

試料	膜構成(厚み)	照射時間(hr)				
		0	1	3	6	10
実施例1	酸化チタン(55nm)/酸化鉄(65nm)	31.5°	22.0°	19.0°	5.5°	2.5°
実施例2	酸化チタン(55nm)/酸化コバルト(50nm)	31.5°	23.0°	20.0°	9.5°	2.5°
実施例3	酸化チタン(55nm)/酸化銅(40nm)	31.5°	28.0°	19.5°	8.5°	2.0°
比較例1	酸化チタン(55nm)/酸化珪素(100nm)	31.5°	33.0°	22.5°	—	4.0°

## 【0038】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、酸化チタン被膜の下に特定屈折率の下層膜を介在させることにより、膜面側の反射率を低減してグレアー感を抑え、透視性を向上し、更に光触媒機能も充分に発揮でき

\*とおり光触媒機能に優れていることが分かった。

【0035】<<比較例1>>下層膜として、珪酸エチルをエチルアルコールに溶解した溶液を、ソーダ石灰系ガラス基板上に塗布後、ガラス基板を500°Cに加热して酸化珪素膜を成膜した。得られた膜は、屈折率1.4、膜厚は100nmであった。その上に実施例1と全く同様に酸化チタン被膜を成膜した。

【0036】なお積層膜形成ガラス基板の膜付け面側の可視光線反射率は36%であった。実施例1と同様に、ガラス基板の酸化チタン被膜上にオレイン酸を塗布し、紫外光を照射して、水滴の接触角を計り、その変化を調べたところ、表1に示すとおり、各実施例に比べ光触媒機能に劣るものであった。

## 【0037】

るという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】多層膜付けガラスの分光反射率曲線の一例を示すグラフである。

【図1】

